

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-088122

(43)Date of publication of application : 07.04.1998

(51)Int.CI.

C09K 11/06
H05B 33/14
H05B 33/22

(21)Application number : 08-240885

(71)Applicant : SONY CORP

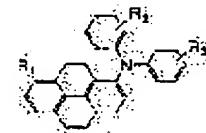
(22)Date of filing : 12.09.1996

(72)Inventor : TAMURA SHINICHIRO
ICHIMURA MARI

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

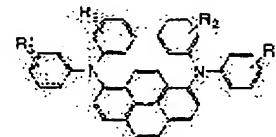
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject element excellent in brightness, durability and film formability by nipping an organic electroluminescent layer containing a hole transport material containing a specific compound between an anode and a cathode.

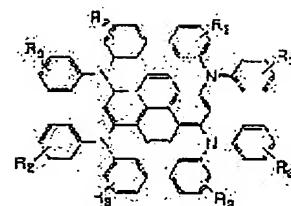


I

SOLUTION: This organic electroluminescent element has a structure in which an organic electroluminescent layer containing a hole transport material containing an N-phenylaminopyrene derivative of formula I, II or III [R1-R3 are each H, an alkyl, a halogen, a (substituted)phenyl] is nipped between an anode and a cathode. The employment of the N-phenylaminopyrene derivative high in melting point and excellent in hole transport performance gives the objective element excellent in brightness, critical puncture voltage and repeating durability.



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(51)Int.Cl.⁶C 09 K 11/06
H 05 B 33/14
33/22

識別記号

F I

C 09 K 11/06
H 05 B 33/14
33/22

Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平8-240885

(22)出願日 平成8年(1996)9月12日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 田村 真一郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
一株式会社内

(72)発明者 市村 真理

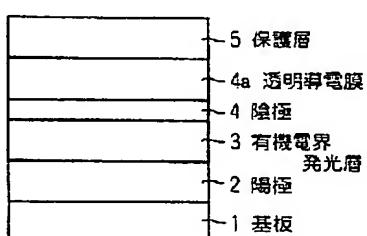
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
一株式会社内

(54)【発明の名称】 有機電界発光素子

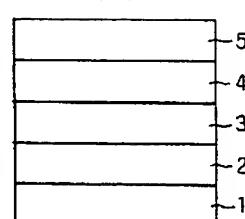
(57)【要約】

【課題】 有機EL素子等の、有機電界発光素子の輝度
および耐久性を向上する。【解決手段】 ホール輸送材料として、N-フェニルア
ミノピレン誘導体を採用する。【効果】 融点が高く、ホール輸送性能に優れたN-フ
ェニルアミノピレン誘導体の採用により、従来のTPD
等のホール輸送材料を用いた有機電界発光素子に比較し
て、輝度、破壊臨界電圧、繰り返し耐久性のいずれの評
価項目においても優れた性能を得ることができる。また
成膜性もよい。

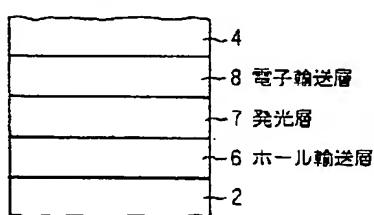
(a)



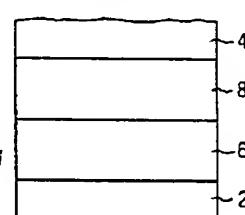
(b)



(c)



(d)



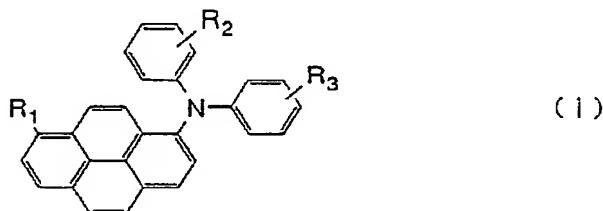
【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極および陰極との間に、ホール輸送材料を含む有機電界発光層を挟持した構造を有する有機電界発光素子において、

前記ホール輸送材料は、N-フェニルアミノピレン誘導体を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】 前記N-フェニルアミノピレン誘導体は、下記一般式(1)で示されることを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子。

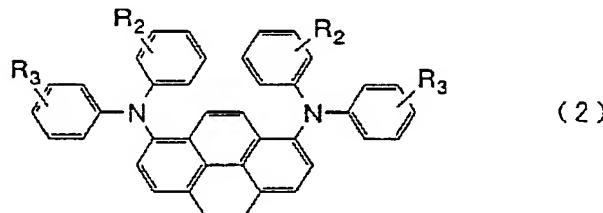
【化1】



(式中、R₁、R₂ およびR₃ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、フェニル基および置換フェニル基を表し、互いに同一でも異なっていてもよい。)

【請求項3】 前記N-フェニルアミノピレン誘導体は、下記一般式(2)で示されることを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子。

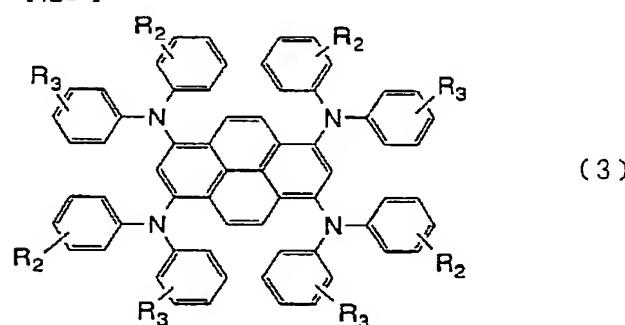
【化2】



(式中、R₂ およびR₃ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、フェニル基および置換フェニル基を表し、互いに同一でも異なっていてもよい。)

【請求項4】 前記N-フェニルアミノピレン誘導体は、下記一般式(3)で示されることを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子。

【化3】



(式中、R₁ およびR₂ は、水素原子、アルキル基、ア

ルキル基を表し、互いに同一でも異なっていてもよい。)

【請求項5】 陽極上に、

ホール輸送層と、発光層および電子輸送層のいずれか少なくとも一方と、を有する有機電界発光層と、陰極とが、

この順に順次積層された構造を有することを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項6】 前記有機電界発光層は、

さらに螢光色素を含むことを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項7】 前記有機電界発光素子は、エレクトロルミネセンス素子であることを特徴とする請求項1ないし6いずれか1項記載の光学素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電流の注入により発光する発光材料および有機正孔輸送材料をその構成要素として含む有機電界発光素子に関し、さらに詳しくは、有機正孔輸送材料に特徴を有する有機電界発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、コンピュータやテレビジョン等の情報通信端末機器の画像表示用ディスプレイとしてはブラウン管が最も普及しており、これは輝度が高く色再現性が良い特長を有する反面、嵩高で重く、消費電力が大きい問題点を有する。このため、軽量薄型で高効率のフラットパネルディスプレイへの要望が大きい。現在最も多用されているフラットパネルディスプレイはアクティブマトリクス駆動方式の液晶ディスプレイであるが、視野角が狭い点、自発光でないためバックライトを使用する場合にはこのバックライトの消費電力が大きい点、今後実用化が期待される高精細度かつ高速のビデオ信号に対して十分な応答性を有さない点、そして大画面サイズのディスプレイを製造する場合の均一性やコスト高等の問題点がある。液晶ディスプレイに替わるフラットパネルディスプレイの候補として発光ダイオードの可能性もあるが、大面積の单一基板上への発光ダイオードマトリクスの製造は困難であり、ブラウン管に置き替わる低コストのディスプレイとなるには至っていない。

【0003】これらの諸問題を解決する可能性を有するフラットパネルディスプレイとして、最近有機電界発光素子が注目されている。これは、自発光で応答速度が大きく、視野角依存性がない長所を有する。

【0004】有機発光材料を用いた有機電界発光素子は、透光性の陽極と金属陰極との間に、有機発光材料を含む有機電界発光層を挟み込んだものである。C. W. Tang and S. A. VanSlyke は、有機電界発光層をホール輸送層と電子輸送層との2層構成とし、陽極および陰極から有機電界発光層に注入されるホールと電子が再結合する際

tt., 51(12), 913-915 (Sept. 1987)。この素子構造はホール輸送層または電子輸送層のいずれかが発光層を兼ねているものである。発光は、発光材料の基底状態と励起状態のエネルギーギャップに対応した波長帯で起きる。このように有機電界発光層を2層構造としたことで、駆動電圧の大幅な削減、発光効率の向上が図られ、これ以来、全固体型のフラットパネルディスプレイ等への応用を目指した研究が進められている。高発光効率を得るために発光材料としては、亜鉛錯体やアルミニウム錯体等、種々の金属錯体が現在までに提案されている。

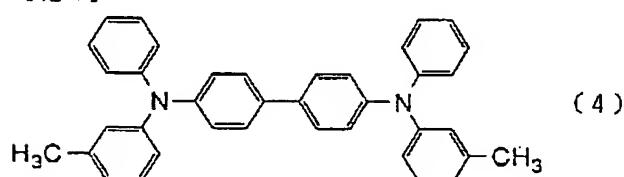
【0005】素子構造としてはその後、C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito によりホール輸送層、発光層および電子輸送層の3層構造とした例が Jap. J. of Appl. Phys. 27-2, L269-L271 (1988) に報告された。さらに、電子輸送層に発光材料を含ませ、発光層を兼ねる電子輸送層とホール輸送層との2層構造が、C.W. Tang, S.A. Van Slyke and C.H. Chen により、J. of Appl. Phys. 65-9, 3610-3616 (1989) に報告された。これらの報告により、低電圧で高輝度発光の可能性が検証され、有機電界発光素子の研究開発は近年極めて活発におこなわれている。

【0006】しかしながら、有機EL素子の実用化に向けては、解決すべき問題がいくつか残されている。その中の一つが繰り返し使用時の安定性である。高い発光輝度と、経時安定性に優れた有機電界発光素子の実現のためには、ホール輸送能力に優れた、耐久性のあるホール輸送材料を選択する必要がある。

【0007】有機電界発光素子の初期の研究段階においては、ホール輸送材料として下式(4)に示すTPD (N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine)が使用されてきた。しかしながら、TPDは融点170°C、ガラス転移点が60°Cと比較的低いので、有機電界発光素子のホール輸送材料として使用した場合、発光駆動時に発光以外に消費される無効電流が熱に変換されるためによる素子温度の上昇に伴い、非発光欠陥の発生や、甚だしい場合にはホール輸送層の融解が起こり発光が停止する場合があった。

【0008】

【化4】



【0009】これらの不都合を解決するため、式(4)で示されるTPDのN置換基を、N,N'-naphthyl phenylとした化合物（米国特許第5061569号明細書）、また式(4)で示されるTPDの中心に位置するbiphenyl基をnaphthalene基とした化合物（例えば、特開平8-87122

8-53397号公報）、あるいはphenanthlene基とした化合物（例えば、特開平8-20770号公報、特開平8-20771号公報）等が開示されている。しかしながら、いずれの化合物も総合的に満足のゆく性能を備えたホール輸送材料には至っていない。

【0010】

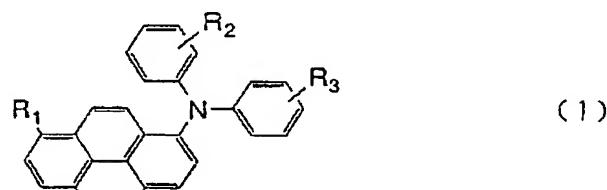
【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる技術背景に鑑み提案するものであり、耐熱性に加え、ホール輸送性能、耐久性、そして成膜性に優れたホール輸送材料を提供することをその課題とする。また本発明の課題は、かかるホール輸送材料を採用することにより、有機電界発光素子のさらなる一層の性能向上を図ることである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は上述した課題を達成するために提案するものである。すなわち本発明の有機電界発光素子は、陽極および陰極との間に、有機正孔輸送材料を含む有機電界発光層を挟持した構造を有する有機電界発光素子において、この有機正孔輸送材料は、N-フェニルアミノビレン誘導体であることを特徴とする。N-フェニルアミノビレン誘導体としては、下記一般式(1)、(2)あるいは(3)で示される構造を有するものが望ましい。

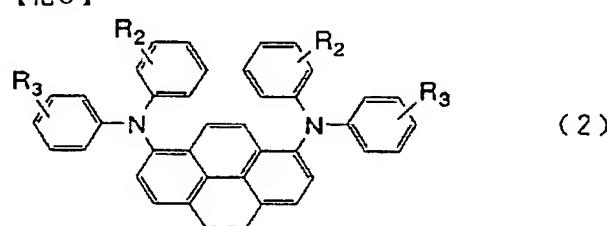
【0012】

【化5】



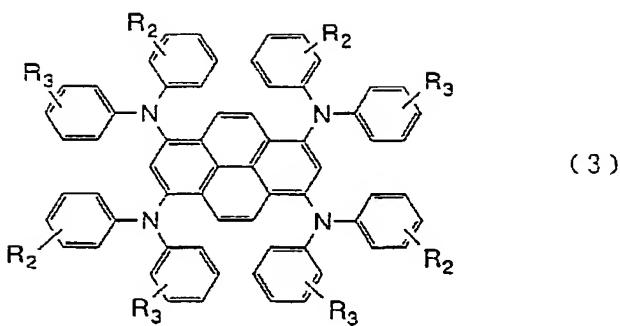
【0013】

【化6】



【0014】

【化7】



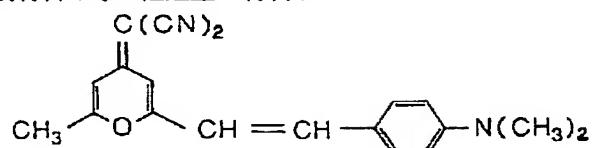
一般式(1)、(2)あるいは(3)中、 R_1 、 R_2 および R_3 は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、フェニル基および置換フェニル基を表し、互いに同一でも異なっていてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基あるいはブチル基等の低級アルキル基が、またアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基あるいはブトキシ基等の低級アルコキシ基が例示される。

【0015】本発明の有機電界発光素子は、陽極上に、ホール輸送層と、発光層および電子輸送層のいずれか少なくとも一方と、を有する有機電界発光層と、陰極とが、この順に順次積層された構造を有することが望ましい。有機電界発光層中に、蛍光色素を含有させてもよい。かかる層構造を採用することにより、高輝度かつ耐久性に優れたエレクトロルミネンス素子を得ることができる。

【0016】本発明においては、ホール輸送材料としてホール輸送能力が高く、融点が少なくとも二百数十°C以上であるN-フェニルアミノピレン誘導体を採用するので、高輝度かつ耐久性に優れた有機電界発光素子を作製することができる。またこのN-フェニルアミノピレン誘導体は昇華性であり、真空蒸着等の手段により容易に成膜することが可能である。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図面を参照しつつさらに詳しく説明する。はじめに、本発明の有機電界発光素子をEL素子に適用した素子構成につき、図1(a)～(d)に示す概略断面図を参照して説明する。これらのうち、図1(a)は透過型の有機電界発光素子、図1(b)は反射型の有機電界発光素子の素子構成を示す。いずれの素子構造においても、符号1はガラス、プラスチックス等の透明材料やその他適宜の材料か



【0020】図1(c)に示したEL素子においては、陽極2と陰極4の間に直流電圧を印加することにより、

らなる基板である。有機電界発光素子を他の表示素子や駆動回路等と組み合わせて使用する場合には、基板1を共用することができる。符号2は陽極であり、ITO(Indium Tin Oxide)やSnO₂等の透明導電材料からなる。符号3は有機電界発光層であり、この層構成については後述する。符号4は陰極であり、電極材料としては例えばLi、Mg、Ca等の低仕事関数の活性な金属と、Ag、Al、In等との合金あるいは積層構造を採用することができる。図1(a)に示す透過型の有機電界発光素子の場合には、この陰極4の厚さを調節することにより、用途に合った光透過率を得ることができる。また陰極4の導電性を補完するために、さらにITOやSnO₂等の透明導電膜4aを積層して用いてもよい。符号5は保護層であり、気密性を満たす材料であればプラスチックス等の有機材料やSiO₂等の無機材料を問わずいずれも採用できる。

【0018】有機電界発光層3の構成は、有機電界発光を得ることができる層構成であれば、従来から提案されているいずれの構造をも採用できる。すなわち、図1(c)に示すように、陽極2/ホール輸送層6/発光層7/電子輸送層8/陰極4の順に積層した3層構造が基本であるが、ホール輸送層6および電子輸送層8のいずれかが発光性を有する場合には、発光層7をこれらの層で兼用し、図1(d)に示すように、陽極2/ホール輸送層6/電子輸送層8/陰極4の2層構造とすることも可能である。ホールあるいは電子の電荷輸送性能を向上するためには、ホール輸送層6と電子輸送層8のいずれか一方あるいは両方が、複数種の材料を積層した構造、あるいは複数種の材料を混合した構造であってもよい。また発光性能を向上するために、ホール輸送層6、発光層7および電子輸送層8のいずれか一つの層あるいは複数の層に、蛍光材料を含有させてもよい。かかる蛍光材料としては特に限定されないが、例えばキナクリドンや下記構造式(5)で示されるDCM(4-ジシアノメチレン-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-2-メチル4H-ピラン)等が例示される。これらの場合には、発光効率をさらに改善するために、ホールまたは電子の輸送を制御するための薄膜をその層構成に含ませることも可能である。

【0019】

【化8】

また陰極4から注入された電子が電子輸送層8を経て、それぞれ発光層7に到達する。この結果、発光層7にお

の発光を発生する。図1 (d) に示す発光層を省略した層構成の場合には、ホール輸送層6と電子輸送層8の界面から所定波長の発光を発生する。これらの発光は基板1側から観測される。また図1 (a) に示した透過型のEL素子の場合には保護層5側からも観測される。

【0021】本発明の発光素子を実際の有機EL素子に適用した具体例を、図2の概略斜視図に示す。図2のEL素子は、ホール輸送層6と、発光層7および電子輸送層8のいずれか少なくとも一方からなる積層体を、陰極4と陽極2の間に配設したものである。陰極4と陽極2は、ともにストライプ状にパターニングするとともに互いにマトリクス状に直交させ、シフトレジスタ内蔵の制御回路9および10により時系列的に信号電圧を印加し、その交叉位置で発光するように構成されたものである。かかる構成のEL素子は、文字・記号等のディスプレイとしては勿論、画像再生装置としても使用できる。また陰極4と陽極2のストライプ状パターンを赤(R)、緑(G)、青(B)の各色毎に配し、マルチカラーあるいはフルカラーの全固体型フラットパネルディスプレイを構成することが可能となる。

【0022】以下、本発明の有機電界発光素子につき、適宜比較例を加えながら詳細に説明を加える。本発明のホール輸送層に適用されるN-フェニルアミノピレン誘導体は、対応するピレンのアミノ誘導体あるいはハロゲン化物と、ハロベンゼン誘導体とを、銅、酸化銅、ハロゲン化銅等の触媒の存在下での縮合反応により得ることができる。このとき、副反応生成物であるハロゲン化水素を中和するためにアルカリ塩を十分に加え、溶媒中あるいは無溶媒下で、不活性ガス雰囲気中で150～250°Cで加熱することにより反応が進行する。

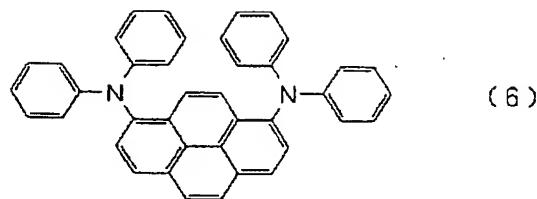
【0023】実施例1

1, 8-ビス(N, N'-ジフェニルアミノ)ピレンの合成

1, 8-ジアミノピレン1.4g、ヨードベンゼン19.58g、炭酸カリウム4.98gおよび銅粉0.38gとを窒素雰囲気下で共沸しながら、210°Cで5時間攪拌して反応させた。反応終了後、室温まで放冷し、セライトを用いて沪過し沪液にクロロホルムを加えて抽出し、クロロホルム層を水洗後、乾燥した。このクロロホルム溶液を減圧濃縮後、トルエンとn-ヘキサンとの混合溶媒を用いたカラムクロマトグラフィにより分離した後、再結晶して下式(6)に示す、目的とする1, 8-ビス(N, N'-ジフェニルアミノ)ピレンを得た。真空昇華を繰り返して精製した1, 8-ビス(N, N'-ジフェニルアミノ)ピレンの融点は280°Cであった。

【0024】

【化9】



【0025】有機電界発光素子の作製

真空蒸着装置中に、ITOからなる陽極が一表面に形成されたガラスの基板を、蒸着源の上方25cmの位置にセッティングした。蒸着マスクとして、複数の2.0mm×2.0mmの単位開口を有する金属マスクを基板に近接して配置し、抵抗加熱法により10⁻⁴Pa以下の真空中で、先に精製した1, 8-ビス(N, N'-ジフェニルアミノ)ピレンを例えば50nmの厚さに蒸着し、ホール輸送層を形成した。蒸着レートは、水晶振動子による膜厚モニタにより0.2～0.4nm/secの間に制御した。電子輸送層と発光層を兼ねる材料として、Triis-(8-hydroxyquinoline)aluminum(以下、Alqと略記する)をホール輸送層に接して蒸着した。Alqの層厚も50nmとし、蒸着レートも0.2～0.4nm/secの間に制御した。陰極材料としてはアルミニウムを採用し、これも蒸着により200nmの厚さに形成し、実施例1による有機電界発光素子の基本形を作製した。

【0026】発光特性の評価

このように作製した実施例1の有機電界発光素子に、窒素雰囲気下で電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は緑色であり、分光測定をおこなった結果、図3に示す540nmに発光ピークを有するスペクトルを得た。分光測定は、大塚電子製のフォトダイオードアレイを検出器とした分光器を用いた。図3のスペクトルはAlqの発光スペクトルと一致し、EL素子の発光はAlqによるものであることが確認された。印加電圧を漸増し、輝度計により輝度の測定をおこなったところ、印加電圧10Vで1200cd/m²の輝度が得られた。さらに電圧を増加すると、臨界電圧20.0Vで輝度が激減した。

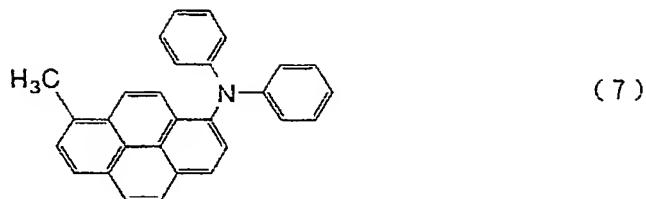
【0027】耐久性の評価

同様に作製した実施例1の有機電界発光素子に電圧を印加し、10Vに達した時点で0Vに戻す過程を1サイクルとし、この過程を繰り返して素子劣化を評価した。耐久性は、有機電界発光素子の非発光点が発光面積の50%となるサイクル数で評価した。本実施例による有機電界発光素子は、320回の耐久性が得られた。

【0028】実施例2

1-メチル-8-アミノピレンと、ヨードベンゼンを用い、他は前実施例1に準拠して下式(7)に示すN-フェニルアミノピレン誘導体を合成した。

【0029】



【0030】式(7)に示すN-フェニルアミノピレン誘導体をホール輸送材料に用い、実施例1に準じて実施例2の有機電界発光素子を作製した。

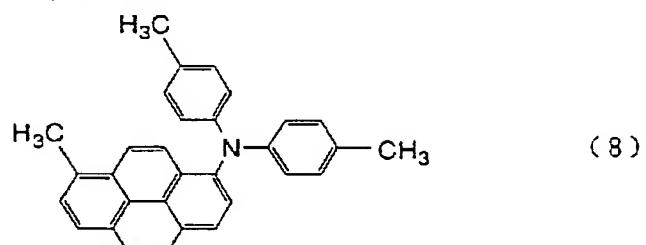
【0031】实施例3

1-メチル-8-アミノピレンと、4-ヨードトルエン

を用い、他は前実施例1に準拠して下式(8)に示すN-フェニルアミノピレン誘導体を合成した。

[0032]

【化 1 1】



【0033】式(8)に示すN-フェニルアミノピレン誘導体をホール輸送材料に用い、実施例1に準じて実施例3の有機電界発光素子を作製した。

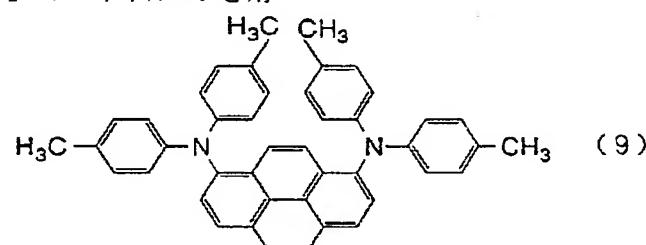
【0034】实施例4

1, 8-ジアミノピレンと、4-ヨードトルエンを用

い、他は前実施例1に準拠して下式(9)に示すN-フェニルアミノピレン誘導体を合成した。

[0035]

【化12】



【0036】式(9)に示すN-フェニルアミノピレン誘導体をホール輸送材料に用い、実施例1に準じて実施例4の有機電界発光素子を作製した。

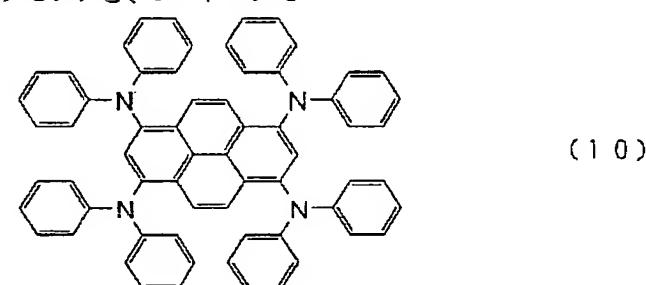
【0037】实施例5

1, 3, 6, 8-テトラアミノピレンと、ヨードベンゼン

ンを用い、他は前実施例1に準拠して下式(10)に示すN-フェニルアミノピレン誘導体を合成した。

[0038]

【化13】



【0039】式(10)に示すN-フェニルアミノピレン誘導体をホール輸送材料に用い、実施例1に準じて実施例5の有機電界発光素子を作製した。

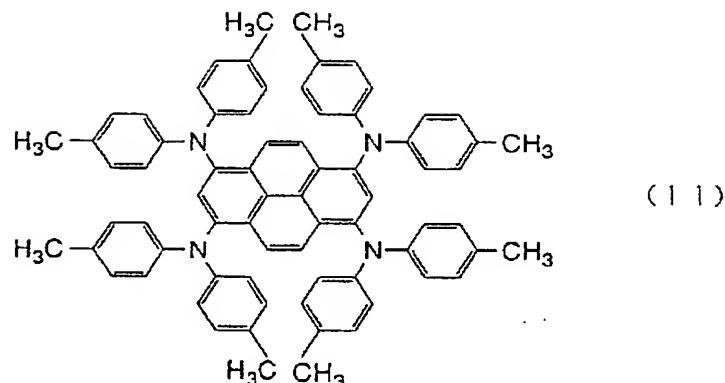
【0040】寒症例6

1, 3, 6, 8-テトラアミノピレンと、4-ヨードト

ルエンを用い、他は前実施例1に準拠して下式(11)に示すN-フェニルアミノピレン誘導体を合成した。

[0041]

〔化14〕



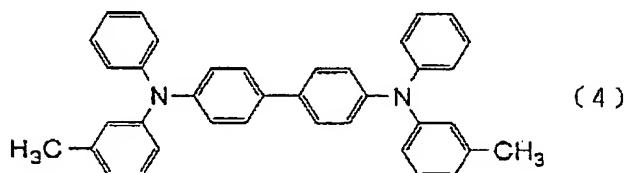
【0042】式(11)に示すN-フェニルアミノピレン誘導体をホール輸送材料に用い、実施例1に準じて実施例6の有機電界発光素子を作製した。

【0043】比較例

比較のため、ホール輸送材料として下式(4)に示すTPDを採用し、実施例1に準じて比較例の有機電界発光素子を作製した。

【0044】

【化15】



【0045】比較例の有機電界発光素子も実施例1と同様の緑色の発光を呈した。分光測定の結果、スペクトルは実施例1の有機電界発光素子のスペクトルと一致し、A1qの発光によるものであることが確認された。

【0046】以上のように作製した実施例2～6および比較例の有機電界発光素子の評価をおこなった。各有機電界発光素子の評価は、実施例1の有機電界発光素子の評価方法と同一の評価方法により、輝度、臨界電圧および耐久性を調べた。評価結果を実施例1の有機電界発光素子の評価結果と併せ、【表1】にまとめて示す。

【0047】

【表1】

	ホール輸送材料	輝度(cd/m ²) /10V	臨界電圧 V	耐久性 回
実施例1	化合物(6)	1200	20.0	320
実施例2	化合物(7)	1000	18.0	200
実施例3	化合物(8)	900	15.6	176
実施例4	化合物(9)	1000	15.3	250
実施例5	化合物(10)	1400	22.1	436
実施例6	化合物(11)	1250	18.3	312
比較例	TPD	750	13.0	134

【0048】【表1】に示した評価結果から明らかのように、N-フェニルアミノピレン誘導体をホール輸送材料として用いた本発明の有機電界発光素子は、TPDをホール輸送材料とした従来の有機電界発光素子に比較して、輝度、熱的破壊に至る臨界電圧、繰り返し耐久性のいずれの評価項目においても優れた結果を得ることができる。

細な説明を加えたが、本発明はこれら実施例によりなら限定されるものではない。例えば、N-フェニルアミノピレン誘導体として実施例にあげた構造の化合物の他に、ピレン骨格を有する各種フェニルアミノ誘導体を採用してよい。またホール輸送層のホール輸送材料として、N-フェニルアミノピレン誘導体の他に、従来公知の他のホール輸送材料を混合して用いてもよい。また有

いずれも採用できる。

【0050】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、輝度、耐久性、成膜性に優れた有機電界発光素子を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機電界発光素子を、EL素子に適用した素子構成を示す概略断面図である。

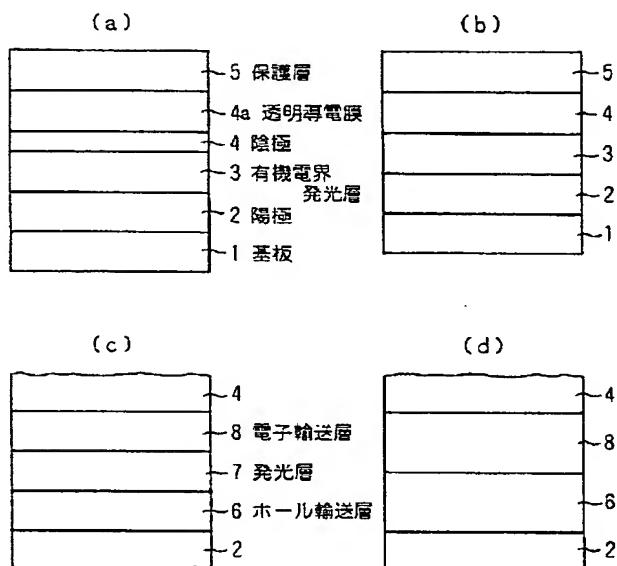
【図2】有機電界発光素子を、実際のEL素子に適用した素子構成を示す概略斜視図である。

【図3】実施例1の有機電界発光素子の発光スペクトルである。

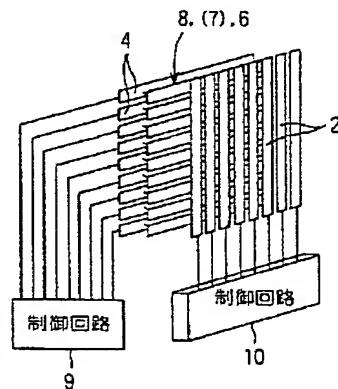
【符号の説明】

1…基板、2…陽極、3…有機電界発光層、4…陰極、4a…透明導電膜、5…保護層、6…ホール輸送層、7…発光層、8…電子輸送層、9, 10…制御回路

【図1】



【図2】



【図3】

